

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月 4日
Date of Application:

出願番号 特願2003-057460
Application Number:

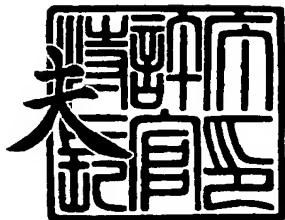
[ST. 10/C] : [JP2003-057460]

出願人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2003年12月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



()

【書類名】 特許願
【整理番号】 0290750002
【提出日】 平成15年 3月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内
【氏名】 福嶋 弦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内
【氏名】 藤重 祐介
【発明者】
【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー
福島株式会社内
【氏名】 木村 史子
【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内
【氏名】 遠藤 琢哉
【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代理人】
【識別番号】 100098785
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質およびそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルエチレンカーボネットおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液と、

高分子化合物と

を含むことを特徴とする電解質。

【請求項2】 前記電解液は、更に エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとを、質量比で、エチレンカーボネット15～75に対して、プロピレンカーボネット85～25の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項3】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記電解質は、ビニルエチレンカーボネットおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液と、高分子化合物とを含むことを特徴とする電池。

【請求項4】 前記電解液は、更に エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとを、質量比で、エチレンカーボネット15～75に対して、プロピレンカーボネット85～25の範囲で含有することを特徴とする請求項3記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液と高分子化合物とを含む電解質、およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話あるいはラップトップコンピュータ等の携帯型電子機器が多く登場し、その小型化および軽量化が図られている。それに伴い、これらの電子機

器の携帯型電源として、リチウムイオン二次電池が注目されている。中でも、電解液を高分子化合物に保持または分散させたゲル状の電解質を用いたリチウムイオン二次電池は、漏液の心配がなく、フィルム状の外装部材を用いることが可能なため、軽量化および薄型化することができると共に、形状の自由度が高いものを実現することができるので、次世代の電池として注目されている。

【0003】

ところで、リチウムイオン二次電池の低温でのイオン伝導性を向上させるには、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネート等の溶媒が、凝固点が高く、粘度が低いので極めて有効である。よって、電解質として電解液のみを用いたリチウムイオン二次電池では、電気化学的に安定で誘電率が高いエチレンカーボネート等を主溶媒として用い、これにジメチルカーボネート等の低粘度溶媒を混合することにより、電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性の向上が図られている。

【0004】

しかし、ジメチルカーボネート等の溶媒は、ゲル状の電解質を用いた二次電池、特に、フィルム状の外装部材を用いた二次電池には多量に用いることができない。ジメチルカーボネート等の溶媒は、高分子化合物との相溶性が低く、また、沸点が低いため電池の内圧を上昇させて電池に膨れを生じさせる虞があるからである。そこで、フィルム状の外装部材を用いた二次電池では、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを混合した混合溶媒が広く用いられている（例えば、特許文献1および特許文献2参照。）

【0005】

【特許文献1】

特開2001-167797号公報

【特許文献2】

特開2001-155790号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この混合溶媒では、例えば、プロピレンカーボネートを多くす

ることにより低温特性および負荷特性を向上させることができるが、一方で、初回充放電効率が低下し、そのため電池容量が極端に低下してしまう。また、サイクル特性も悪化してしまう傾向にある。このように、従来のゲル状の電解質では、優れた電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性を同時に得ることが難しいという問題があった。

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性の全てに優れた電解質、およびそれを用いた電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明による電解質は、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液と、高分子化合物とを含むものである。

【0009】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液と、高分子化合物とを含むものである。

【0010】

本発明による電解質では、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有しているので、優れた化学的安定性が得られる。

【0011】

本発明による電池では、本発明の電解質を用いているので、優れた電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0013】

本発明の一実施の形態に係る電解質は、例えば、保持体に電解液を分散あるいは保持させたいわゆるゲル状といわれるものである。保持体は、例えば高分子化合物により構成されている。高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリルあるいはポリメタクリロニトリルを繰り返し単位に含むものが挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。中でも、ポリフッ化ビニリデン、またはポリフッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンを導入した共重合体を用いることが好ましい。

【0014】

電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩と含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒は、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種と他の非水溶媒とを混合して含有しており、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体の電解液における含有量は合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内となっている。化学的安定性を向上し、優れた容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性を得るためにある。

【0015】

他の非水溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、またはこれらの炭酸エステル類の水素をハロゲンに置換したものが挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。また、これらに添加剤として2,4-ジフルオロアニソールを混合して用いてもよい。

【0016】

他の非水溶媒としては、中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを用いることが好ましい。これらの溶媒は電気化学的に安定で誘電率が高く、かつ、高分子化合物との相溶性が高く、更には、沸点が高いためフィルム状

の外装部材を用いた二次電池に用いても、電池の内圧を上昇させて電池に膨れを生じさせる虞がないからである。特に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの質量比は、エチレンカーボネート15～75に対して、プロピレンカーボネート85～25の範囲であることが好ましい。エチレンカーボネートが少なすぎるとサイクル特性および容量が低下し、プロピレンカーボネートが少なすぎると低温特性および負荷特性が低下してしまうからである。

【0017】

なお、電解液におけるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの含有量は合計で95質量%以上であることが好ましい。また、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の低粘度溶媒を含む場合は、それらの含有量は少量であることが好ましい。これらの低粘度溶媒は、高分子化合物との相溶性が低く、しかも沸点が低いため、フィルム状の外装部材を用いた二次電池では、電池の内圧を上昇させて電池に膨れを生じさせる虞があるからである。

【0018】

リチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 ， LiPF_6 ， LiAsF_6 ， LiClO_4 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， LiAlCl_4 あるいは LiSiF_6 が挙げられる。

【0019】

このような構成を有する電解質は、例えば、溶媒に電解質塩を溶解させて電解液を作製したのち、この電解液と高分子化合物と希釈溶剤とを混合したのち、希釈溶剤を揮発させることにより製造することができる。また、あるいは、例えば、電解液を作製したのち、この電解液を高分子化合物の出発原料であるモノマーと混合し、モノマーを重合させることにより製造することができる。

【0020】

この電解質は、例えば、次のような二次電池に用いられる。

【0021】

図1は、その二次電池の構成を分解して表すものである。この二次電池は、正

極リード11および負極リード12が取り付けられた電極巻回体20をフィルム状の外装部材30A, 30Bの内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【0022】

正極リード11および負極リード12は、それぞれ、後述する正極集電体21Aおよび負極集電体22Aの長手方向における端部に取り付けられたものであり、外装部材30A, 30Bの内部から外部に向かい例えは同一方向に導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えは、アルミニウム(A1), 銅(Cu), ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0023】

外装部材30A, 30Bは、例えは、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30A, 30Bは、例えは、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材30A, 30Bと正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料、例えは、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0024】

なお、外装部材30A, 30Bは、アルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0025】

図2は、図1に示した電極巻回体20のI—I線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体20は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質層24を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ25

により保護されている。

【0026】

正極21は、例えば、正極集電体21Aと、正極集電体21Aの両面あるいは片面に設けられた正極合剤層21Bとを有している。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0027】

正極合剤層21Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料（以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料という。）のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料としては、例えば、リチウムと遷移金属とを含むリチウム複合酸化物が好ましい。リチウム複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、高容量化を図ることができるからである。リチウム複合酸化物としては、遷移金属として、コバルト（Co）、ニッケル、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、バナジウム（V）およびチタン（Ti）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ あるいは $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が挙げられる。また、この他にも LiFePO_4 あるいは $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ などのリン酸化合物も挙げられる。

【0028】

負極22は、正極21と同様に、例えば、負極集電体22Aと、負極集電体22Aの両面あるいは片面に設けられた負極合剤層22Bとを有している。負極集電体22Aは、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0029】

負極合剤層22Bは、例えば、負極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料（以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料という。）のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて正極21と同様の

バインダを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料などが挙げられる。炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、易黒鉛化性炭素あるいは難黒鉛化性炭素などが挙げられる。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデンあるいは酸化タンクス滕などが挙げられ、高分子材料としては、ポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0030】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。なお、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0031】

リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ヒ素(As)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $M_{a_s}M_{b_t}L_{i_u}$ 、あるいは化学式 $M_{a_p}M_{c_q}M_{d_r}$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれs>0、t≥0、u≥0、p>0、q>0、r≥0である。

【0032】

中でも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0033】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、LiAl, AlSb, CuMgSb, SiB₄, SiB₆, Mg₂Si, Mg₂Sn, Ni₂Si, TiSi₂, MoSi₂, CoSi₂, NiSi₂, CaSi₂, CrSi₂, Cu₅Si, FeSi₂, MnSi₂, NbSi₂, TaSi₂, VSi₂, WSi₂, ZnSi₂, SiC, Si₃N₄, Si₂N₂O, SiO_v (0 < v ≤ 2), SnO_w (0 < w ≤ 2), SnSiO₃, LiSiOあるいはLiSnOなどがある。

【0034】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、あるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0035】

電解質層24は、本実施の形態に係る電解質により構成されている。これにより、この二次電池では、優れた電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性を同時に得ることができると共に、膨れを抑制することができるようになっていいる。

【0036】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【0037】

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と導電剤とバインダとを

混合し、それにN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒を添加して正極合剤スラリーを作製したのち、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aの両面あるいは片面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層21Bを形成し、正極21を作製する。

【0038】

次いで、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とバインダとを混合し、それにN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒を添加して負極合剤スラリーを作製したのち、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aの両面あるいは片面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層22Bを形成し、負極22を作製する。

【0039】

続いて、例えば、正極21および負極22のそれぞれに電解質層24を形成したのち、正極集電体21Aに正極リード11を溶接により取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード12を溶接により取り付ける。

【0040】

次いで、電解質層24を形成した正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回したのち、最外周部に保護テープ25を接着して電極巻回体20を形成する

【0041】

最後に、例えば、外装部材30A、30Bの間に電極巻回体20を挟み込み、外装部材30A、30Bの外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード11および負極リード12と外装部材30A、30Bとの間には密着フィルム31を挿入する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。

【0042】

この二次電池は次のように作用する。

【0043】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが離脱し、電解質層24を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、電解質層24を介して正極21に吸蔵される。ここ

では、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有することにより電解質の化学的安定性が向上されているので、優れた電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性が得られる。

【0044】

このように本実施の形態では、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液を含むようにしたので、電解質の化学的安定性を向上させることができる。よって、この電解質を用いれば、容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性の全てが優れ、かつ、膨れを抑制することができる二次電池を得ることができる。その結果、携帯型電子機器等に関わる産業の発展に大きく貢献することができる。

【0045】

特に、電解液に、更に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを、質量比で、エチレンカーボネート15～75に対して、プロピレンカーボネート85～25の範囲で含有するようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0046】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0047】

実施例1～15として、図1および図2に示した二次電池を作製した。よって、ここでは、図1および図2を参照し、同一の符号を用いて説明する。

【0048】

まず、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料であるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)92質量%と、バインダであるポリフッ化ビニリデン3質量%と、導電剤である粉末黒鉛5質量%とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとしたのち、アルミニウムよりなる正極集電体21Aの両面に均一に塗布して

乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層21Bを形成し正極21を作製した。

【0049】

また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料である人造黒鉛91質量%と、バインダであるポリフッ化ビニリデン9質量%とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、銅よりなる負極集電体22Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層22Bを形成し負極22を作製した。

【0050】

次いで、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とを混合したものに、ビニルエチレンカーボネート(VEC)を添加して溶媒を形成し、それに電解質としてLiPF₆を0.7mol/kgの濃度で溶解させることにより電解液を作製した。エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの質量比および電解液におけるビニルエチレンカーボネートの含有量は、実施例1～15で表1に示したように変化した。電解液を作製したのち、電解液と、ポリフッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンを6.9%の割合で導入した共重合体と、希釈溶剤であるジメチルカーボネートとを混合してゾル状の電解質を作製し、そのゾル状の電解質を正極21および負極22のそれぞれに塗布し、乾燥させて正極21および負極22のそれぞれの上に電解質層24を形成した。

【0051】

【表1】

	EC : PC (質量比)	VEC の 含有量 (質量%)	初回 放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	低温 特性 (%)	負荷 特性 (%)	体積 膨張率 (%)
実施例 1	75 : 25	0.05	827	86	38	88	—
実施例 2	60 : 40	0.05	814	83	41	90	5
実施例 3	15 : 85	0.05	804	79	49	95	—
実施例 4	75 : 25	0.5	855	86	36	88	—
実施例 5	60 : 40	0.5	840	83	40	90	4
実施例 6	15 : 85	0.5	807	79	47	95	—
実施例 7	75 : 25	1.0	856	86	35	88	—
実施例 8	60 : 40	1.0	851	83	38	89	2
実施例 9	15 : 85	1.0	818	79	44	94	—
実施例 10	75 : 25	3.0	854	85	33	87	—
実施例 11	60 : 40	3.0	857	84	36	89	2
実施例 12	15 : 85	3.0	828	79	42	93	—
実施例 13	75 : 25	5.0	864	87	32	88	—
実施例 14	60 : 40	5.0	859	83	35	89	2
実施例 15	15 : 85	5.0	839	79	39	92	—

【0052】

次いで、正極21を50mm×350mmに切断すると共に、負極22を52mm×370mmに切断した。その後、正極21に正極リード11を取り付けると共に、負極22に負極リード12を取り付けた。続いて、セパレータ23を用意し、セパレータ23、正極21、セパレータ23、負極22を順に積層して巻回し、保護テープ25を接着して電極巻回体20とした。その後、正極リード11および負極リード12を外部へ導出しつつ、電極巻回体20をアルミラミネートフィルムよりなる外装部材30A、30Bに封入し、図1および図2に示した二次電池を得た。

【0053】

作製した実施例1～15の二次電池について、充放電試験を行い、初回放電容量、サイクル特性、低温特性および負荷特性を調べた。その結果を表1に示す。また、図3に実施例1, 4, 7, 10, 13の、図4に実施例2, 5, 8, 11, 14の、図5に実施例3, 6, 9, 12, 15のビニルエチレンカーボネートの含有量と、サイクル特性および低温特性との関係をそれぞれ示す。更に、図6に実施例1, 4, 7, 10, 13の、図7に実施例2, 5, 8, 11, 14の、図8に実施例3, 6, 9, 12, 15のビニルエチレンカーボネートの含有量と、負荷特性および初回放電容量との関係をそれぞれ示す。

【0054】

なお、初回放電容量は、23℃において初回の定電流定電圧充電を行ったのち、23℃において初回の定電流放電を行うことにより得た。その際、定電流定電圧充電は、0.08Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が0.04Aに達するまで行い、定電流放電は、0.16Aの定電流で電池電圧が3Vに達するまで行った。

【0055】

また、サイクル特性は、定電流定電圧充電および定電流放電を500サイクル繰り返し、5サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の割合として求めた。その際、定電流定電圧充電は、0.8Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が0.08Aに達するまで行い、定電流放電は、0.8Aの定電流で電池電圧が3Vに達するまで行った。

【0056】

また、低温特性は、23℃において定電流定電圧充電を行うと共に、23℃および-20℃において定電流放電を行い、23℃における放電容量に対する-20℃における放電容量の割合として求めた。その際、定電流定電圧充電は、0.8Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が0.08Aに達するまで行い、定電流放電は、0.4Aの定電流で電池電圧が3Vに達するまで行った。

【0057】

また、負荷特性は、定電流定電圧充電を行ったのち、0.16Aおよび2.4Aのそれぞれの電流で電池電圧が3Vに達するまで定電流放電を行い、0.16Aで定電流放電したときの放電容量に対する2.4Aで定電流放電したときの放電容量の割合として求めた。なお、定電流定電圧充電は、0.8Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が0.08Aに達するまで行った。

【0058】

更に、実施例1～15の二次電池について、初回放電容量を求める際と同様の条件で定電圧定電圧充電を行い、初回充電時の体積膨張率を調べた。代表して実施例2, 5, 8, 11, 14の結果を表1に示す。

【0059】

また、実施例1～15に対する比較例1～15として、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの質量比、および電解液におけるビニルエチレンカーボネートの含有量を表2に示したように変化させたことを除き、他は実施例1～15と同様にして二次電池を作製した。なお、比較例1, 5, 6, 10, 11, 15は実施例1～15に対応しており、比較例2, 7, 12は実施例1, 4, 7, 10, 13に対応しており、比較例3, 8, 13は実施例2, 5, 8, 11, 14に対応しており、比較例4, 9, 14は実施例3, 6, 9, 12, 15に対応している。

【0060】

比較例1～15の二次電池についても、実施例1～15と同様にして、充放電試験を行い、初回放電容量、サイクル特性、低温特性、負荷特性および初回充電時の体積膨張率を調べた。その結果を表2に示す。なお、体積膨張率については、代表して比較例3の結果を示す。また、図3に比較例2, 7, 12の、図4に比較例3, 8, 13の、図5に比較例4, 9, 14のビニルエチレンカーボネートの含有量と、サイクル特性および低温特性との関係をそれぞれ示す。更に、図3に比較例2, 7, 12の、図4に比較例3, 8, 13の、図5に比較例4, 9, 14のビニルエチレンカーボネートの含有量と、負荷特性および初回放電容量

との関係をそれぞれ示す。

【0061】

【表2】

	EC : PC (質量比)	VEC の 含有量 (質量%)	初回 放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	低温 特性 (%)	負荷 特性 (%)	体積 膨張率 (%)
比較例 1	80 : 20	0.0	780	87	28	84	—
比較例 2	75 : 25	0.0	759	86	36	86	—
比較例 3	60 : 40	0.0	739	83	40	88	10
比較例 4	15 : 85	0.0	728	79	39	89	—
比較例 5	10 : 90	0.0	711	76	42	91	—
比較例 6	80 : 20	6.0	858	86	22	81	—
比較例 7	75 : 25	6.0	866	86	25	85	—
比較例 8	60 : 40	6.0	852	82	28	87	—
比較例 9	15 : 85	6.0	840	76	28	91	—
比較例 10	10 : 90	6.0	833	72	29	89	—
比較例 11	80 : 20	7.0	852	85	15	80	—
比較例 12	75 : 25	7.0	864	84	22	83	—
比較例 13	60 : 40	7.0	858	80	25	85	—
比較例 14	15 : 85	7.0	836	77	28	88	—
比較例 15	10 : 90	7.0	826	73	29	85	—

【0062】

表1および表2と図3～図8とから分かるように、ビニルエチレンカーボネットを0.05質量%以上5.0質量%以下の範囲内で含む実施例1～15では、初回放電容量が800mAh以上、サイクル特性が75%以上、低温特性が30%以上、負荷特性が85%以上と、初回放電容量、サイクル特性、低温特性および負荷特性のいずれについても予め設定した規定値よりも高い値が得られた。これに対して、ビニルエチレンカーボネットを含まない、または、5.0質量%超

の範囲で含む比較例1～15では、初回放電容量、サイクル特性、低温特性、負荷特性のいずれかが、規定値を下回っていた。

【0063】

また、実施例2, 5, 8, 11, 14および比較例3から分かるように、初回充電後の体積膨張率は、実施例2, 5, 8, 11, 14では5%以下と小さかつたのに対して、比較例3では10%と高かった。すなわち、電解液にビニルエチレンカーボネートを0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含むようにすれば、優れた放電容量、サイクル特性、低温特性および負荷特性を同時に得ることができると共に、電池の膨れも防止することができる事が分かった。

【0064】

また、比較例6～15から分かるように、ビニルエチレンカーボネートが少なすぎると初回放電容量およびサイクル特性が低下し、一方、プロピレンカーボネートが少なすぎると低温特性および負荷特性が低下する傾向が見られた。すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを、質量比で、エチレンカーボネート15～75に対して、プロピレンカーボネート85～25の範囲で含むようにすることが好ましいことが分かった。

【0065】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、保持体として高分子化合物を用いる場合について説明したが、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどの無機伝導体と、高分子化合物とを混合して用いてもよい。

【0066】

また、上記実施の形態および実施例では、フィルム状の外装部材30A, 30Bの内部に電極巻回体20を封入した二次電池について説明したが、本発明は、コイン型あるいはボタン型などの電池についても適用することができる。

【0067】

【発明の効果】

以上説明したように請求項1あるいは請求項2に記載の電解質、または、請求

項3あるいは請求項4に記載の電池によれば、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液を含むようにしたので、優れた容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性を同時に得ることができる。

【0068】

特に、請求項2記載の電解質または請求項4記載の電池によれば、電解液が、更に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを、質量比で、エチレンカーボネート15～75に対して、プロピレンカーボネート85～25の範囲で含有するようにしたので、より高い効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す斜視図である。

【図2】

図1に示した電極巻回体のI—I—I—I線に沿った構成を表す断面図である。

【図3】

本発明の実施例1, 4, 7, 10, 13に係るビニルエチレンカーボネートの含有量とサイクル特性および低温特性との関係を表す特性図である。

【図4】

本発明の実施例2, 5, 8, 11, 14に係るビニルエチレンカーボネートの含有量とサイクル特性および低温特性との関係を表す特性図である。

【図5】

本発明の実施例3, 6, 9, 12, 15に係るビニルエチレンカーボネートの含有量とサイクル特性および低温特性との関係を表す特性図である。

【図6】

本発明の実施例1, 4, 7, 10, 13に係るビニルエチレンカーボネートの含有量と負荷特性および初回放電容量との関係を表す特性図である。

【図7】

本発明の実施例2, 5, 8, 11, 14に係るビニルエチレンカーボネートの含有量と負荷特性および初回放電容量との関係を表す特性図である。

【図8】

本発明の実施例3, 6, 9, 12, 15に係るビニルエチレンカーボネットの含有量と負荷特性および初回放電容量との関係を表す特性図である。

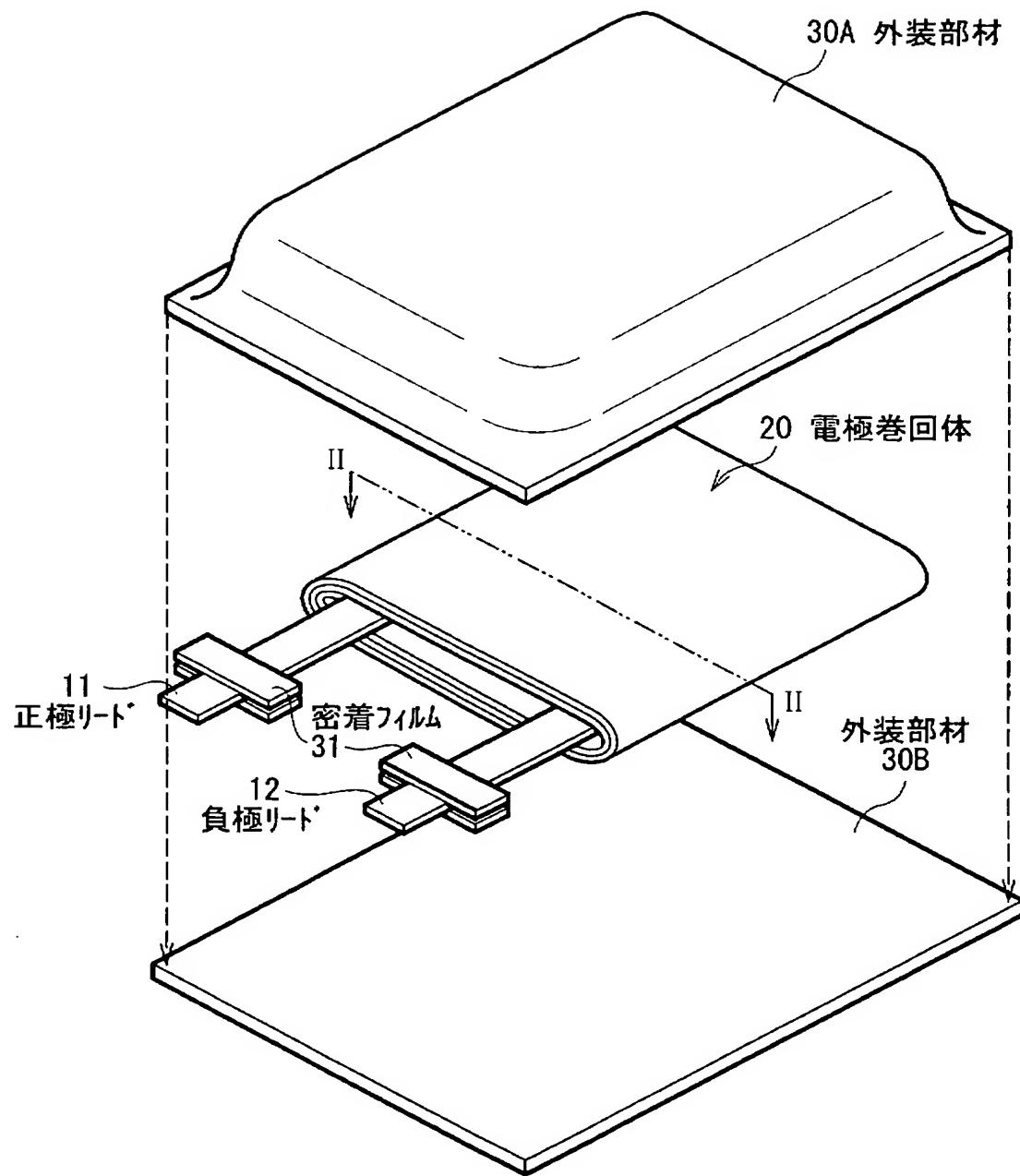
【符号の説明】

11…正極リード、12…負極リード、20…電極巻回体、21…正極、21A…正極集電体、21B…正極合剤層、22…負極、22A…負極集電体、22B…負極合剤層、23…セパレータ、24…電解質層、25…保護テープ、30A, 30B…外装部材、31…密着フィルム

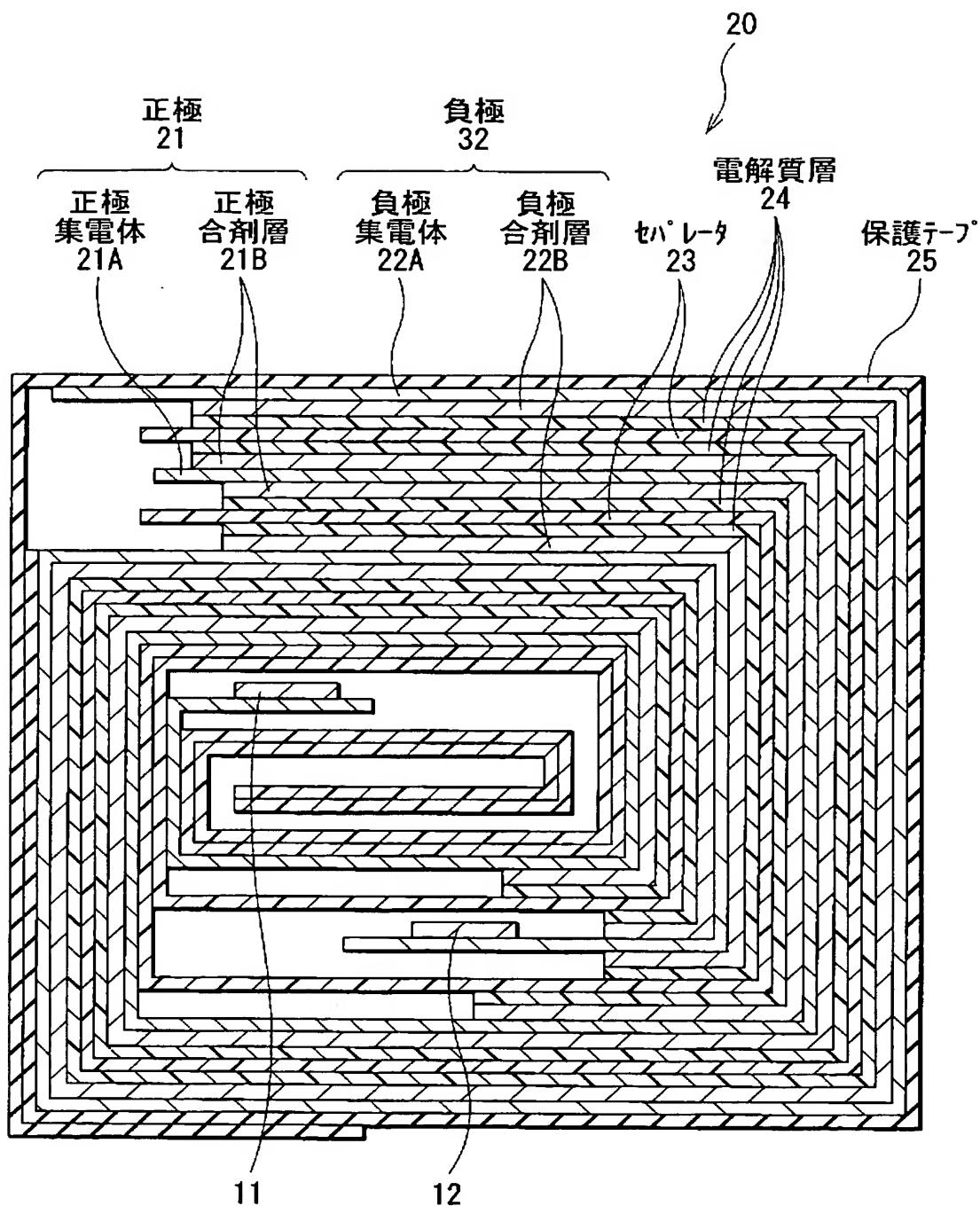
【書類名】

図面

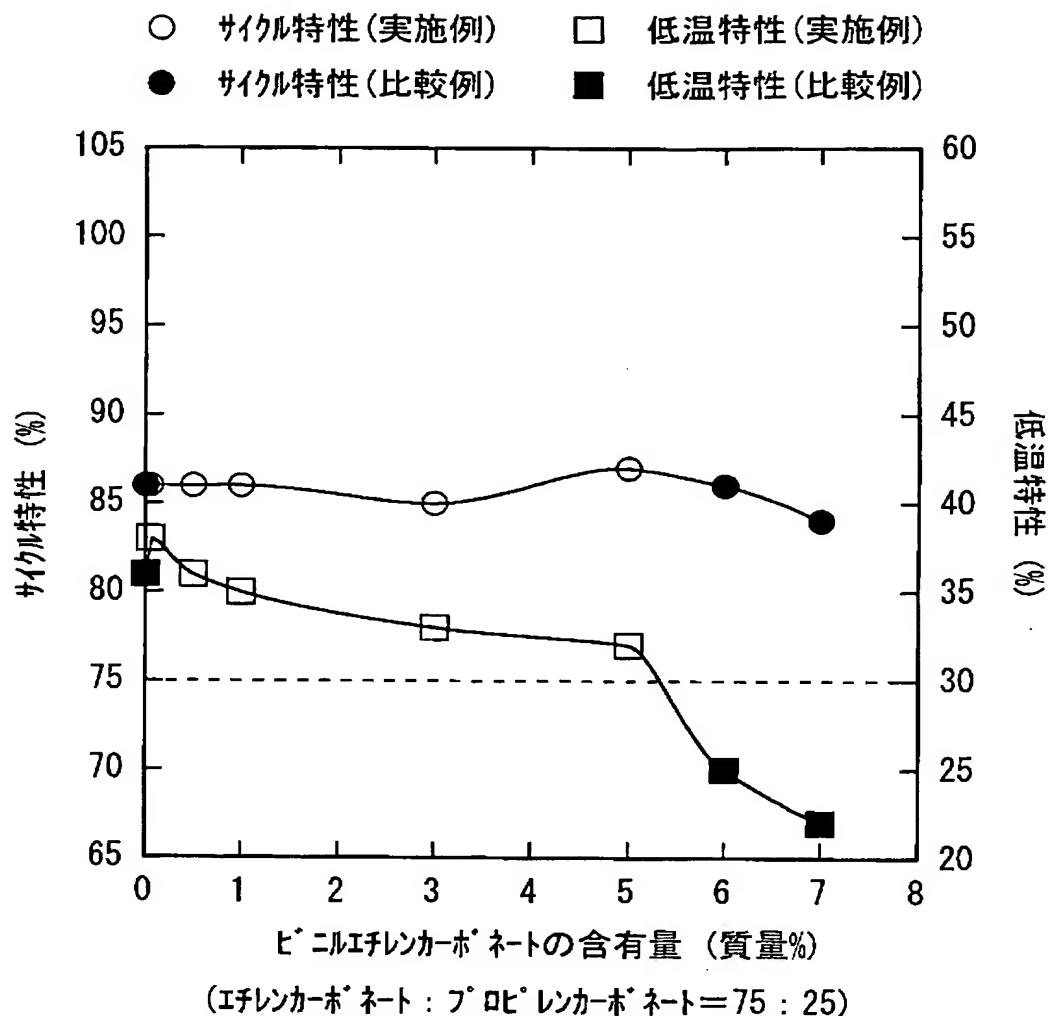
【図1】



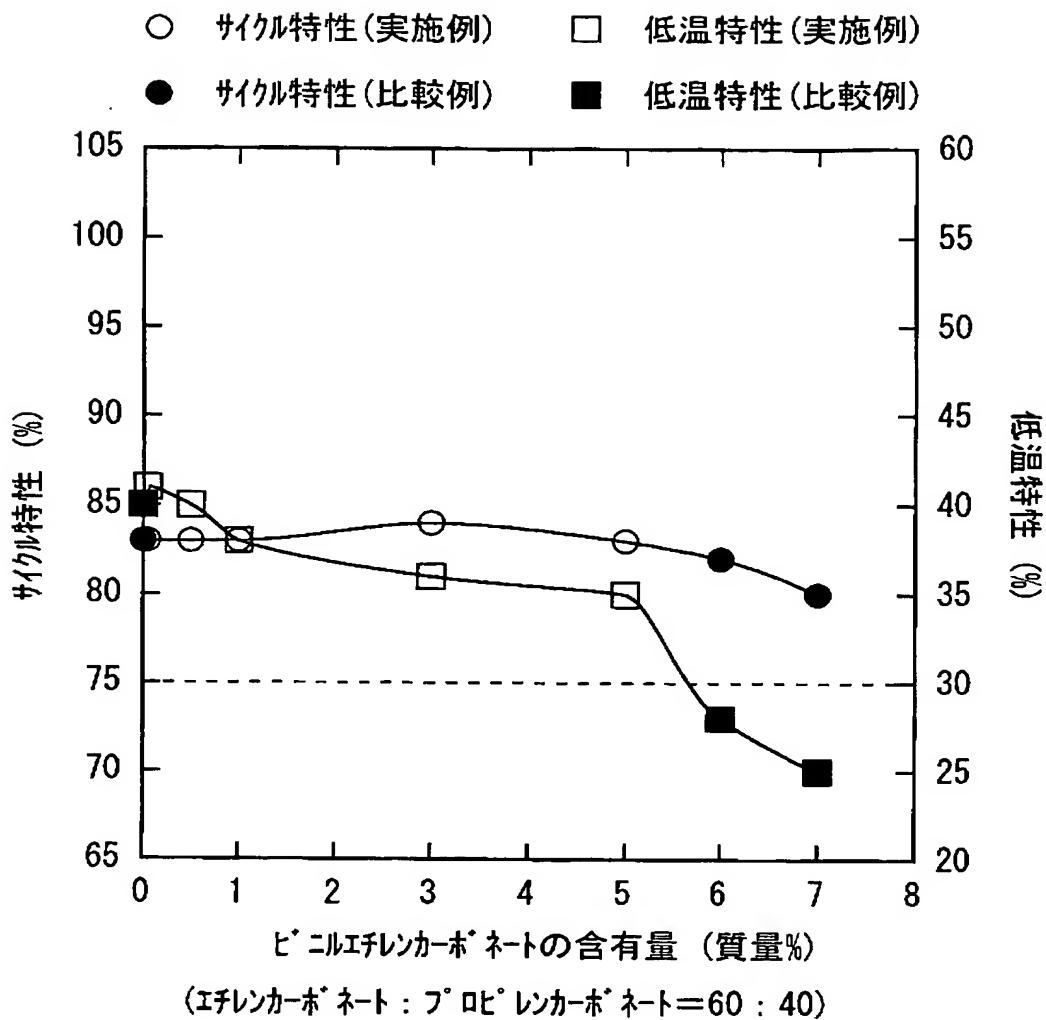
【図2】



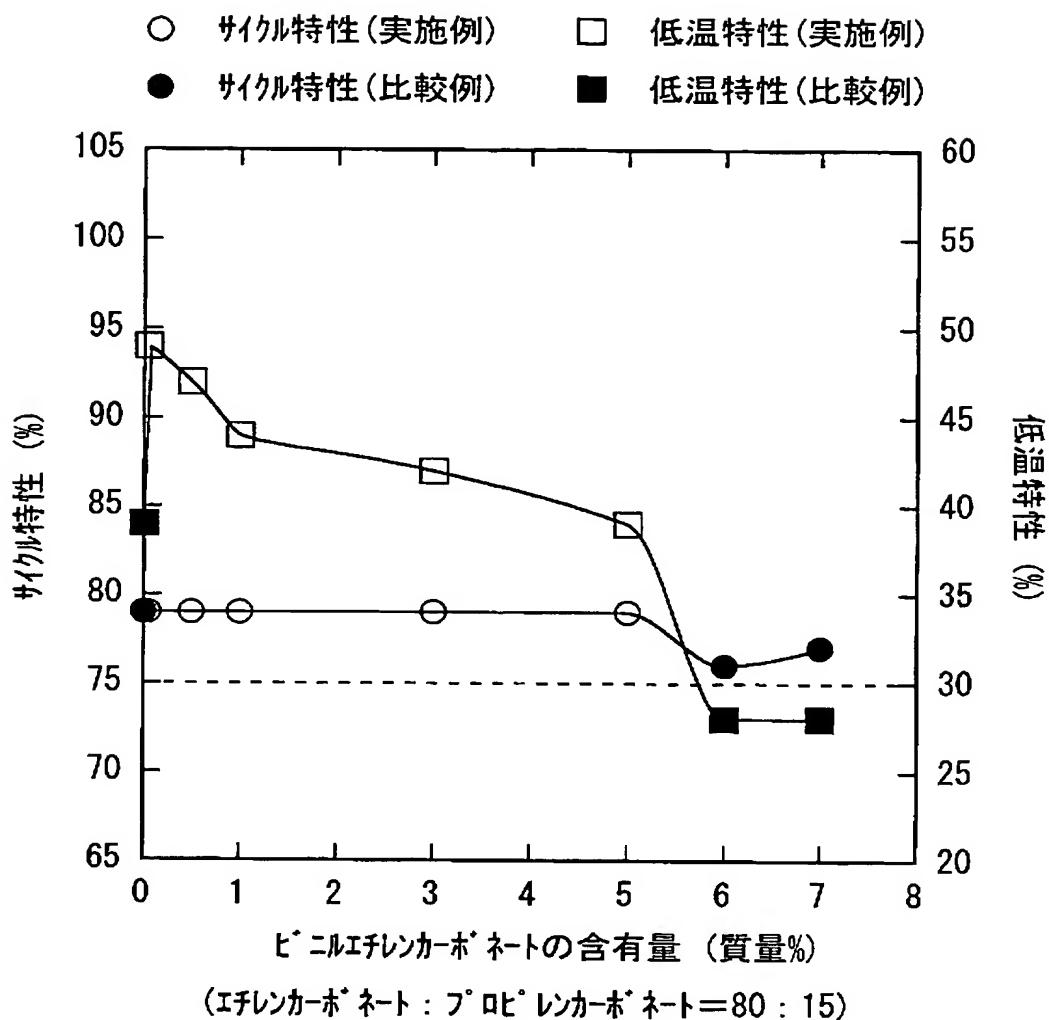
【図3】



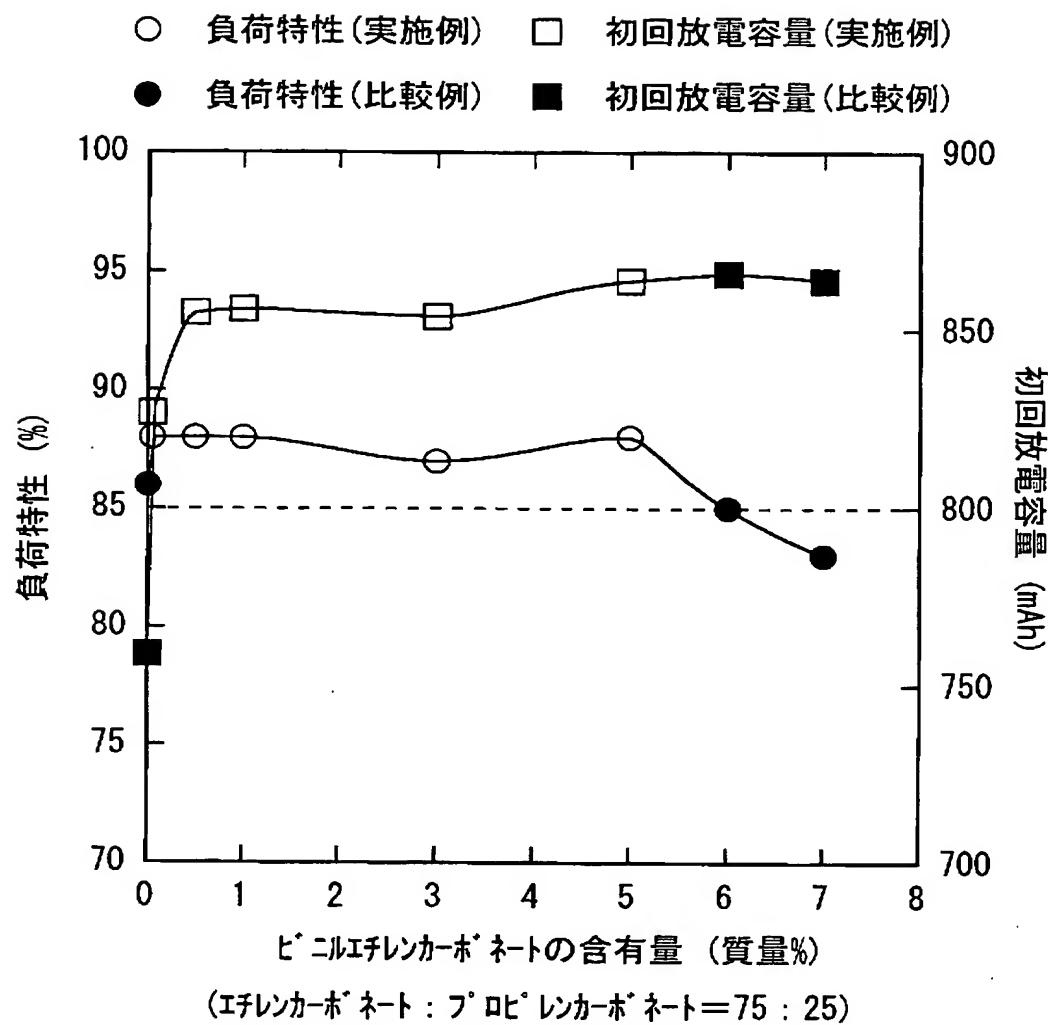
【図4】



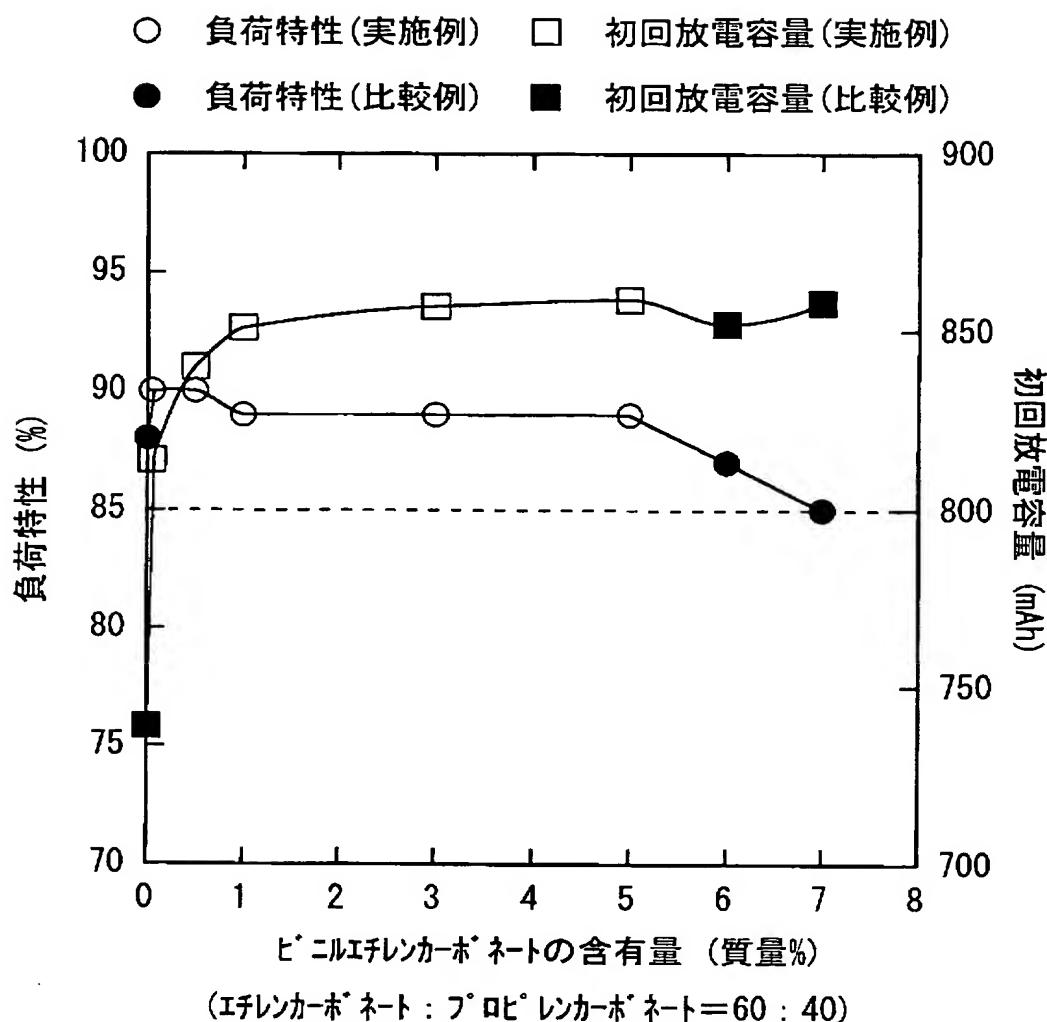
【図5】



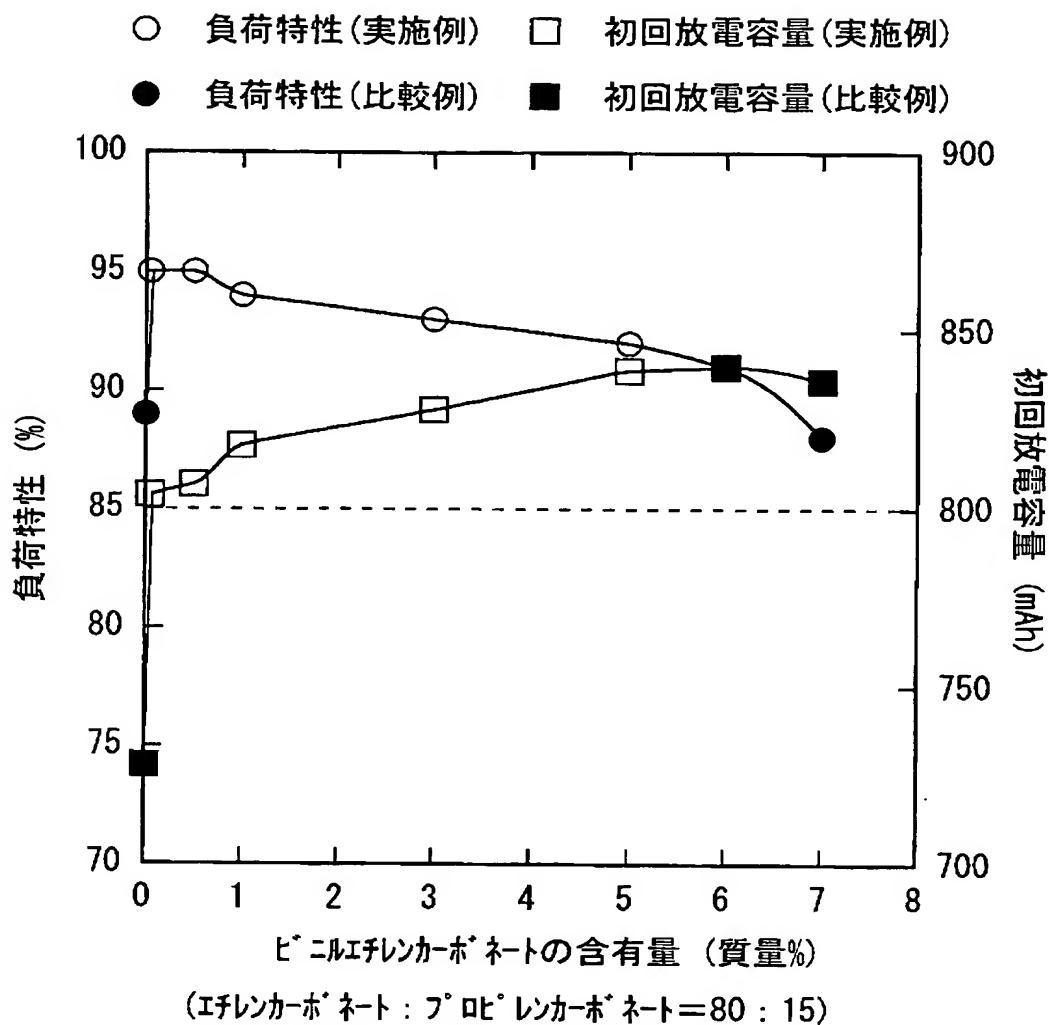
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池容量、サイクル特性、負荷特性および低温特性の全てに優れた電解質、およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 正極21と負極22とがセパレータ23および電解質層24を介して積層し巻回されている。電解質層24は、高分子化合物と、ビニルエチレンカーボネートおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を、合計で0.05質量%以上5質量%以下の範囲内で含有する電解液とを含んで構成され、化学的安定性が向上されている。電解液は、更に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを、質量比で、エチレンカーボネート15～75に対して、プロピレンカーボネート85～25の範囲で含有することが好ましい。

【選択図】 図2

特願2003-057460

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月30日

新規登録

東京都品川区北品川6丁目7番35号
ソニー株式会社